

XP-002264025

AN - 1992-256554 [25]

A - [001] 014 02& 028 032 034 038 040 05- 055 056 072 074 076 080 081 117  
122 138 141 143 146 147 148 151 153 155 156 157 158 163 180 199 213  
214 220 221 225 27- 28& 303 308 309 311 331 336 400 415 42& 440 450  
456 458 46& 461 476 477 489 50& 502 51& 54& 541 542 545 546 551 556  
567 57& 570 597 600 623 627 628 643 649 658 663 672 674 678 681 684  
688 720 722 723

AP - JP19900240031 19900912

CPY - DNIN

DC - A28 A32 A85

FS - CPI

IC - C08K9/04 ; C08L101/00

KS - 0004 0009 0011 0013 0016 0020 0029 0218 0222 0226 0307 0377 0493 1096  
1275 1279 1280 1283 1285 1292 1309 1355 1373 1403 1511 1601 1920 2212  
2307 2450 2462 2465 2491 2522 2534 2545 2600 2604 2607 2617 2632 2723  
2737 2740 2743 2807 2829 2851 2854 2857 3161 3181 3197 3252 3300

MC - A05-H06 A08-M01B A12-S08E

PA - (DNIN ) DAINIPPON INK & CHEM KK

PN - JP4175374 A 19920623 DW199231 C08L101/00 015pp

PR - JP19900196814 19900725; JP19890240146 19890918

XA - C1992-114530

XIC - C08K-009/04 ; C08L-101/00

AB - J04175374 Compsn. is obtd. by reinforcing thermoplastic resin(s) with  
fibre surface-treated with phenoxy resin.

- Pref. thermoplastic resin is thermoplastic polyester, polyarylene  
sulphide, at least one of polyacrylate, polycarbonate, polyamide, ABS  
resin, polyacetal, polysulphone, polyphenylene oxide, polyether ketone  
and polyetherimide, a mixt. of thermoplastic polyester and at least  
one of polyarylene sulphide, polyacrylate, polycarbonate, polyamide,  
ABS resin, polysulphone, polyphenylene oxide, polyether ketone and  
polyether imide or a mixt. of polyarylene sulphide and at least one of  
polyacrylate, polycarbonate, polyamide ABS resin, polysulphone,  
polyphenylene oxide, polyether ketone and polyetherimide.

- USE/ADVANTAGE - The compsn. is for moulding electric and electronic  
parts e.g. connectors and printed boards, car parts e.g. lamp  
reflectors, precision parts for OA equipment, cameras and watches,  
sports goods, pipes, stampable sheets and composite sheets by  
injection, extrusion, compression and pultrusion. Compsn. has improved  
adhesion between resin and fibre and has good flexural strength,  
dimensional stability and resistance to heat, chemicals and impact

IW - FIBRE REINFORCED THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION OBTAIN REINFORCED  
THERMOPLASTIC RESIN POLYESTER FIBRE TREAT PHENOXY RESIN

IKW - FIBRE REINFORCED THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION OBTAIN REINFORCED  
THERMOPLASTIC RESIN POLYESTER FIBRE TREAT PHENOXY RESIN

NC - 001

OPD - 1989-09-18

ORD - 1992-06-23

PAW - (DNIN ) DAINIPPON INK & CHEM KK

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-175374

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 L 101/00  
C 08 K 9/04

識別記号

LSY  
KCP

庁内整理番号

7167-4 J  
7167-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)6月23日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全15頁)

⑭ 発明の名称 繊維強化熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-240031

⑰ 出 願 平2(1990)9月12日

優先権主張

⑱ 平1(1989)9月18日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-240146

㉑ 平2(1990)7月25日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 平2-196814

⑳ 発 明 者	小 野	善 之	千葉県印旛郡八街町泉台2-14-9
㉑ 発 明 者	川 端	隆 広	千葉県佐倉市六崎1551-1
㉒ 発 明 者	能 登	好 文	埼玉県浦和市三室2982-1
㉓ 発 明 者	飯 田	桂 子	千葉県佐倉市六崎211
㉔ 発 明 者	村 田	一 高	千葉県佐倉市城内町76-2
㉕ 出 願 人	大日本インキ化学工業株式会社		
㉖ 代 理 人	弁理士 高橋 勝利		

明 細 書

1. 発明の名称

繊維強化熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 熱可塑性樹脂に、フェノキシ樹脂で表面処理された繊維材を含んでなることを特徴とする繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

2. 熱可塑性樹脂として、熱可塑性ポリエステルを用いる請求項1記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

3. 熱可塑性樹脂として、ポリアリーレンスルフィドを用いる請求項1記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

4. 熱可塑性樹脂として、ポリアリーレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ABS系樹脂、ポリアセタール、ポリサルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミドから選ばれる少なくとも一種を用いる請求項1記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

5. 熱可塑性樹脂として、(A) 熱可塑性ポリ

エステルと(B) ポリアリーレンスルフィド、ポリアリーレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ABS系樹脂、ポリサルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミドから選ばれる少なくとも一種との組成物を用いる請求項1記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

6. 熱可塑性樹脂として、(A) ポリアリーレンスルフィドと(B) ポリアリーレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ABS系樹脂、ポリサルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミドから選ばれる少なくとも一種との組成物を用いる請求項1記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、強化用の繊維材と熱可塑性樹脂との界面の接着性が改良され、耐熱性、寸法安定性、耐衝撃性や強度などの機械的特性に優れる繊維強化熱可塑性樹脂組成物に関するもので、射出成形品、圧縮成形品、押出成形品等に利用され、各種

電気・電子部品、機械部品、自動車部品、スポーツ用具、雑貨等の用途に用いられる。

#### 従来の技術

繊維強化プラスチック(FRP)は、耐熱性、寸法安定性、弾性率や強度など力学的特性などに優れているため、電気・電子部品やレジャー用品から自動車用・航空機用部品や建築用資材に渡った幅広い分野に用いられており、金属に代わり得る材料として注目されている。しかしながら、FRPで用いられているプラスチックはほとんどが熱硬化性樹脂であり、熱可塑性樹脂は熱硬化性樹脂に比べ多品種で生産量も圧倒的に多いにもかかわらず、ほとんどFRPとして利用されていないのが現状である。

#### ＜発明が解消しようとする課題＞

FRPの場合、繊維材と樹脂との界面の密着性が優れた性能を発揮させるための重要なポイントとなる。熱硬化性樹脂では、樹脂と繊維材の双方に反応する二官能のカップリング剤を繊維材の表面処理剤として用いることによって両者の密着性

を向上させているが、熱可塑性樹脂の場合、樹脂側に化学的活性がほとんどないために、熱硬化性樹脂のように反応性のカップリング剤で化学結合を形成させて界面の密着性を向上させることができない、このことが、FRPとして用いられていない最大の理由となっている。熱可塑性樹脂と繊維材との界面の密着性を向上させるため、多くの試みがなされているが、そのほとんどが熱硬化性樹脂で用いられているような樹脂との反応性を期待した、シラン系、クロム系、チタネート系などのカップリング剤を使用するものであるために、十分な効果が得られていないのが現状である。また、ポリウレタンなどの接着性の樹脂を処理剤として用いる方法もあるが、ポリウレタンは熱分解温度が200℃程度と低いために、ポリアリーレンスルフィドやポリアミドなどのように200℃以上で成形加工を行なう場合、熱分解の影響が問題となる。

本発明の目的は、熱可塑性樹脂と繊維材との密着性を改善することによって、耐熱性、耐薬品性、

寸法安定性に優れ、耐衝撃性や強度などの力学的特性が改善された熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

#### ＜課題を解決するための手段＞

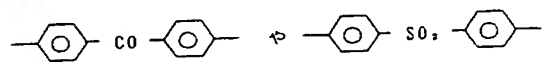
即ち、本発明は、熱可塑性樹脂、中でも特に、ポリアリーレンスルフィド、熱可塑性ポリエステル、ポリアリーレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ABS系樹脂、ポリアセタール、ポリサルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミドから選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂に対して、フェノキシ樹脂で表面処理をした繊維材を用いることによって得られる繊維強化熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

本発明において用いるフェノキシ樹脂は、上記熱可塑性樹脂を初めとする多くの熱可塑性樹脂との相溶性・親和性に優れており、加えて、ガラス繊維等の各種繊維との親和性も高いことから、この樹脂を繊維表面に処理することによって、熱可塑性樹脂と繊維材との密着性が改善され、その結

果、力学的な特性などが向上したものと予想される。また、フェノキシ樹脂は熱分解温度も400℃以上であり、熱安定性にも優れている。

本発明において用いる熱可塑性樹脂は、公知文献中に記載されている各種熱可塑性樹脂がいずれも使用可能であるが、フェノキシ樹脂との相溶性・親和性の点から、ポリアリーレンスルフィド、熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート、ポリアミド、ABS系樹脂、ポリアセタール、ポリサルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミドが好ましい。

本発明で用いるポリアリーレンスルフィド(PAS)は、構造式(-Ar-S-)n[Ar:アリーレン基]で表される重合体であり、特にアリーレン基(-Ar-)が、p-フェニレン、

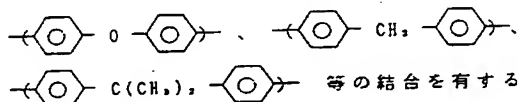


で示されるポリマーの少なくとも1種である。こ

れらは、例えば特公昭45-3368号公報や米国特許3819582号、米国特許4102875号に開示されている方法で得ることができる。

該重合体は実質的に線状の重合体であっても、部分的に架橋された重合体であっても、さらにはそれらの混合物であってもよい。

またPASは前記の如き構造を有する単独重合体ほか、アリーレン基(—Ar—)の一部に、m-フェニレン、o-フェニレン、2,6-ナフタレン、4,4'-ビフェニレンなど、あるいは



の結合を有する共重合体を含むこともできる。さらにまた、例えばポリフェニレンスルフィドとポリフェニレンスルフィドケトン或いはポリフェニレンスルフィドとポリフェニレンスルフィドスルホンなどの共重合体(ランダム共重合体、ブロック共重合体、およびグラフト共重合体)も含まれる。

重量比の混合溶媒中、30℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ が0.3～1.5 dl/gなる範囲のものが用いられる。

また、モノマー成分として、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフェニル酢酸、ナフチルグリコール酸のようなヒドロキシカルボン酸、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトンのようなラクトン化合物あるいは熱可塑性を保持し得る範囲以内で、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、トリメシ酸、ピロメリット酸のような多官能性エステル形成性成分を含んでいてもよい。

また、ジブロモテレフタル酸、テトラブロモテレフタル酸、テトラブロモフタル酸、テトラクロテレフタル酸、1,4-ジメチロールテトラブロモベンゼン、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のような芳香族に塩素や臭素の如きハ

ロゲン化合物を置換基として有し、且つエステル形成性基を有するハロゲン化合物を共重合した熱可塑性ポリエステルも含まれる。

特に、好ましい熱可塑性ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリ(エチレン・ブチレンテレフタレート)、ポリ(シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレン・テトラメチレンテレフタレート)、2,2'-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシテトラブロモフェニル)プロパン共重合ポリブチレンテレフタレートなどが挙げられる。

ポリカーボネート(PC)は、均質PCまたは例えば1種またはそれ以上の下記ビスフェノールをベースにしたPC共重合体を使用できる。ヒドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシジフェニル、ビス-(ヒドロキシフェニル)-アルカン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-シクロアルカン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-サルファイド、ビス-(ヒドロキシフェニル)-ケトン、ビス-

(ヒドロキシフェニル) - エーテル、ビス - (ヒドロキシフェニル) - スルフォキシド、ビス - (ヒドロキシフェニル) - スルホンおよび  $\alpha$ ,  $\alpha'$  - ビス - (ヒドロキシフェニル) - ジイソプロピルベンゼン並びに核にアルキルまたはハロゲンが置換したそれらの化合物。

これらのうち好適なビスフェノールの具体的なものとしては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2'-ビス - (4-ヒドロキシフェニル) - プロパン、2, 4'-ビス - (4-ヒドロキシフェニル) - 2-メチルブタン、1, 1'-ビス - (4-ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$  - ビス - (4-ヒドロキシフェニル) - p-ジイソプロピルベンゼン、2, 2'-ビス - (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) - プロパン、2, 2'-ビス - (3-クロール-4-ヒドロキシフェニル) - プロパン、ビス - (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) - メタン、2, 2'-ビス - (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) - プロパン、2, 2'-ビス - (3, 5-ジメチル

- 4-ヒドロキシフェニル) - スルホン、2, 4'-ビス - (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) - 2-メチルブタン、1, 1'-ビス - (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$  - ビス - (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) - p-ジイソプロピルベンゼン、2, 2'-ビス - (3, 5-ジクロール-4-ヒドロキシフェニル) - プロパンおよび2, 2'-ビス - (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル) - プロパン等が挙げられ、好ましくは、2, 2'-ビス - (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2'-ビス - (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) - プロパン、2, 2'-ビス - (3, 5-ジクロール-4-ヒドロキシフェニル) - プロパン、2, 2'-ビス - (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル) プロパンおよび1, 1'-ビス - (4-ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサンが挙げられる。

好適なPCは前述の好適ビスフェノールをベースにしたものである。特に好適なPC共重合体は

2, 2'-ビス - (4-ヒドロキシフェニル) - プロパンと上記特に好適な他のビスフェノールの1種との共重合体である。

他の特に好適なPCは2, 2'-ビス - (4-ヒドロキシフェニル) - プロパンまたは2, 2'-ビス - (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) - プロパンだけをベースにしたものである。

尚、PCは公知の方法、例えばビスフェノールとジフェニルカーボネートとの熔融エステル交換反応、ビスフェノールとフォスゲンの二相界面重合法などの方法で製造することができる。

ポリアリーレートは、ビスフェノールまたはその誘導体と二塩基酸またはその誘導体から合成される。ビスフェノール類の例としては、2, 2'-ビス - (4-ヒドロキシフェニル) - プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジクロロジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-

- ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、ビス - (4-ヒドロキシフェニル) - メタン、1, 1'-ビス - (4-ヒドロキシフェニル) - エタン、1, 1'-ビス - (4-ヒドロキシフェニル) - n-ブタン、ジ - (4-ヒドロキシフェニル) - シクロヘキシルメタン、1, 1'-ビス - (4-ヒドロキシフェニル) - 2, 2, 2-トリクロロエタン、2, 2'-ビス - (4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル) - プロパン、2, 2'-ビス - (4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) - プロパン等が挙げられるが、特に好ましいものは、2, 2'-ビス - (4-ヒドロキシフェニル) - プロパンすなわちビスフェノールAと呼ばれるものである。

二塩基酸の例としては、芳香族ジカルボン酸、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、ビス - (4-カルボキシ) - ジフェニル、ビス - (4-カルボキシフェニル) - エーテル、ビス - (4-カルボキシフェニル) - スルホン、ビス - (4-

カルボキシフェニル) - カルボニル、ビス - (4 - カルボキシフェニル) - メタン、ビス - (4 - カルボキシフェニル) - ジクロロメタン、1, 2 - および 1, 1 - ビス - (4 - カルボキシフェニル) - エタン、1, 2 - および 2, 2 - ビス - (4 - カルボキシフェニル) - プロパン、1, 2 - および 2, 2 - ビス - (4 - カルボキシフェニル) - 1, 1 - ジメチルプロパン、1, 1 - および 2, 2 - ビス - (4 - カルボキシフェニル) - ブタン、1, 1 - および 2, 2 - ビス - (4 - カルボキシフェニル) - ペンタン、3, 3 - ビス - (4 - カルボキシフェニル) - ヘプタン、2, 2 - ビス - (4 - カルボキシフェニル) - ヘプタン ; および脂肪酸、例えば蔞酸、アジピン酸、コハク酸、マロン酸、セバチン酸、グルタル酸、アゼライン酸、スベリン酸等が挙げられるが、イソフタル酸及びテレフタル酸あるいはこれらの誘導体の混合物が望ましい。

ポリアミドは、周知の種々のものを挙げる事ができる。例えば蔞酸、アジピン酸、スベリン酸、

セバチン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1, 4 - シクロヘキシルジカルボン酸のようなジカルボン酸とエチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、メキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1, 4 - シクロヘキシルジアミン、m - キシレンジアミンのようなジアミンとを重縮合して得られるポリアミド ; カプロラクタム、ラウリンラクタムのような環状ラクタムを重合して得られるポリアミド ; あるいは環状ラクタムと、ジカルボン酸とジアミンとの塩を共重合して得られるポリアミド等を挙げる事ができる。これらのポリアミドのうち、好ましくは6ナイロン、66ナイロン、MXD6ナイロン (m - キシレンジアミンとアジピン酸との共重合体)、6・10ナイロン、66/6・10ナイロン、6/66ナイロン、12ナイロン、11ナイロン、6/6Tナイロン (カプロラクタムとテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとの塩の共重合体) 等が挙げられ、これらポリアミドは2種類以上を併用しても構わない。特に好適なものとしては6ナイロン、66ナ

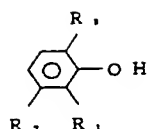
イロン、46ナイロン、及びMXD6ナイロンである。

ABS系樹脂は、共役ジエン系ゴムの存在下で、シアン化ビニル化合物、芳香族ビニル化合物及び不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物から選ばれた2種以上の化合物を重合させて得られるグラフト共重合体である。また、必要に応じて、シアン化ビニル化合物、芳香族ビニル化合物及び不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物から選ばれた2種以上の化合物を重合させて得られる共重合体を含有することができる。グラフト共重合体における共役ジエン系ゴムとしては、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体などを、シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどを、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、ビニルトルエン、ジメチルスチレン、クロルスチレンなど、特に好ましくは、 $\alpha$ -メチルスチレンを挙げる事ができる。また、不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物として

はメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレートなどを挙げる事ができる。

ポリアセタール (POM) は、一般式  $[-RCHO-]_n$  で表わされるポリエーテルである。POMは、ホモポリマーとコポリマーの2つのタイプがある。ホモポリマーは、 $R=H$  のもので、ホルムアルデヒドの重合体であり、コポリマーはホルムアルデヒドの環状3量体であるトリオキサランに少量のエチレンオキシドを共重合させたものである。ポリアセタールの市販品として、ホモポリマータイプが旭化成工業社製のテナックやデュポン社製のデルリンなどが、コポリマータイプではポリプラスチック社製のジュラコンや三菱瓦斯化学社製のユピタルなどがある。

ポリフェニレンオキシド (PPO) は、ポリフェニレンエーテル (PPE) とも称せられ、下記一般式 [1] で示される単環式フェノールの一種以上を重縮合して得ることが出来る。



[1]

(但し、 $R_1$ は炭素数1～3の低級アルキル基、 $R_2$ および $R_3$ は水素または炭素数1～3の低級アルキル基であり、水酸基の少なくとも一方のオルト位には必ず低級アルキル置換基が存在しなければならない。)

このPPOは、単独重合体であっても共重合体であってもかまわない。

上記一般式[1]で示される単環式フェノールとしては、例えば、2, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジエチルフェノール、2, 6-ジプロピルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2-メチル-6-プロピルフェノール、2-エチル-6-プロピルフェノール、m-クレゾール、2, 3-ジメチルフェノール、2, 3-ジエチルフェノール、2, 3-ジプロピルフェノール、2-メチル-3-エチルフェノール、2-メチル

-3-プロピルフェノール、2-エチル-3-メチルフェノール、2-エチル-3-プロピルフェノール、2-プロピル-3-メチルフェノール、2'-プロピル-3-エチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2, 3, 6-トリエチルフェノール、2, 3, 6-トリプロピルフェノール、2, 6-ジメチル-3-エチルフェノール、2, 6-ジメチル-3-プロピルフェノール等が挙げられる。

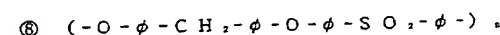
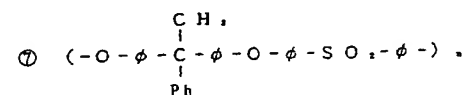
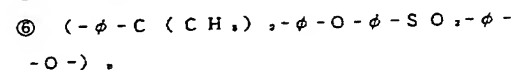
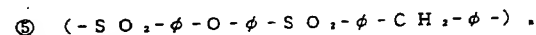
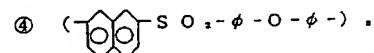
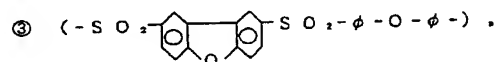
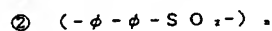
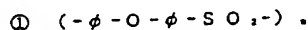
これより得られるPPOとしては、例えば、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、2, 6-ジメチルフェノール/2, 3, 6-トリメチルフェノール共重合体、2, 6-ジメチルフェノール

/2, 3, 6-トリエチルフェノール共重合体、2, 6-ジエチルフェノール/2, 3, 6-トリメチルフェノール共重合体、2, 6-ジプロピルフェノール/2, 3, 6-トリメチルフェノール共重合体などや、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルや2, 6-ジメチルフェノール/2, 3, 6-トリメチルフェノール共重合体などにスチレンをグラフト重合した共重合体等が挙げられる。

特に、本発明で使用するに好ましいPPOはポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、2, 6-ジメチルフェノール/2, 3, 6-トリメチルフェノール共重合体である。

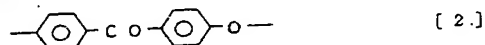
ポリサルホンは、アリーレン単位がエーテル及びスルホン結合とともに、無秩序に、または秩序正しく位置するポリアリーレン化合物として定義され、例えば、次の①～⑥の構造式(式中、 $-\phi-$ はp-フェニレン基を、 $-\text{Ph}$ はフェニル基を、 $n$ は10以上の整数を表わす)からなるものが挙げられるが、好適には①または⑥の構造を有する

ものが望ましい。これらは、単体でも、ブロック共重合体でも構わない。ブロック共重合体としては、①と②のブロック共重合体、⑤とポリカーボネートのブロック共重合体や⑥とアリーレートのブロック共重合体などがある。

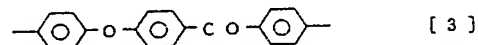


- ⑨  $(-O-\phi-O-\phi-SO_2-\phi-)$  .  
 ⑩  $(-O-\phi-CO-\phi-O-\phi-SO_2-\phi-)$  .  
 ⑪  $(-O-\phi-\overset{\text{Ph}}{\underset{\text{Ph}}{\text{C}}}-\phi-O-\phi-SO_2-\phi-)$  .  
 ⑫  $(-O-\phi-O-\phi-O-\phi-SO_2-\phi-)$  .  
 ⑬  $(-O-\phi-SO_2-\phi-O-\phi-CF_3-\phi-)$  .  
 ⑭  $(-O-SO_2-\phi-\phi-SO_2-\phi-O-\phi-O-\phi-C(CH_3)_2-\phi-O-)$  .  
 ⑮  $(-\phi-SO_2-\phi-O-\phi-SO_2-\phi-O-\phi-C(CH_3)_2-\phi-O-)$  .  
 ⑯  $(-\phi-SO_2-\phi-O-\phi-SO_2-\phi-)$  .  
 ⑰  $(-\phi-\phi-O-\phi-SO_2-\phi-O-)$  .  
 ⑱  $(-\phi-O-\phi-SO_2-\phi-\phi-SO_2-\phi-)$  .

ポリエーテルケトンは、下記の式〔2〕の反復単位



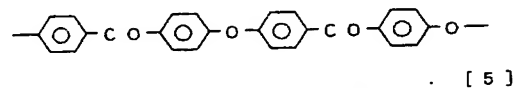
及び／または、下記の式〔3〕の反復単位



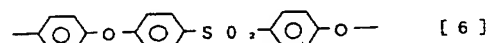
を単独でまたは他の反復単位と一緒に含みかつ固有粘度 (I. V.) が 0.7 以上である強靱な結晶性の熱可塑性芳香族ポリエーテルケトンである。上記した式〔2〕及び／または式〔3〕以外の他の反復単位としては、式〔4〕



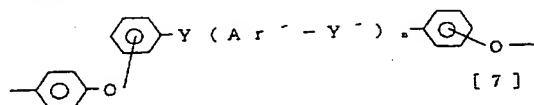
〔式中、A は直接結合、酸素、硫黄、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$  または 2 価の炭化水素基である。〕及び、式〔5〕



で示されるものであり、更に、共重合単位として、式〔6〕



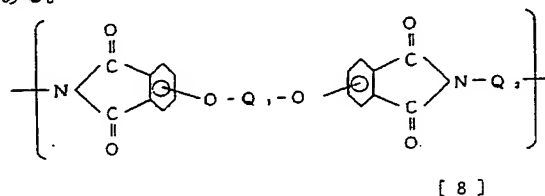
及び式〔7〕



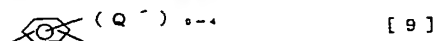
(式中の亜単位  $\text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---}$  の酸素原子は

基 Y または Y' に対してオルト位またはパラ位にあり、Y および Y' は同一または異なり、 $-CO-$  または  $-SO_2-$  であり、Ar' は 2 価の芳香族基であり、そして n は 0、1、2 または 3 である。) で示される反復単位が含まれる。

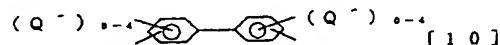
ポリエーテルイミドは、下記式を有するものである。



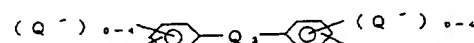
上記式中、 $-O-Q-O-$  は、3 または 4 及び 3' または 4' の位置に結合しており、Q は、



または



のような置換または非置換芳香族基、あるいは



の 2 価の置換または非置換芳香族誘導体基から選ばれる。ここに、Q' は、独立に C、 $\sim C$  のアルキル、アリールまたはハロゲンである。Q は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、炭素数 1～6 のシクロアルキレン、炭素数 1～6 のアルキリデンまたは炭素数 4～8 のシクロアルキリデンから選ばれ、Q は、6～20 個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基およびそのハロゲン化誘導体 (ここに、アルキル基は 1～6 個の



炭素原子を含む)、2~20個の炭素原子を有するアルキレンおよびシクロアルキレン基並びにC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキレンを末端基とするポリジオルガノシロキサンまたは前記の式〔11〕である。

本発明においては、上記した好ましい熱可塑性樹脂のうちでもポリアリーレンスルフィド、熱可塑性ポリエステル樹脂が特に好ましく適用できる。更に樹脂同志のブレンドについてもいずれも適応が可能であり、中でも、ポリアリーレンスルフィドを含む組成物、もしくは熱可塑性ポリエステルを含む組成物の場合に好ましく適応される。なお、ポリアセタールは熱安定性に難があるため、250℃以上で成形を行なうポリアリーレンスルフィド、熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート、ポリサルホン、ポリアミドなどの樹脂とのブレンドは実質的に不可能である。

一方、本発明において繊維材の表面処理剤として用いられる、フェノキシ樹脂は、二価フェノール、或いはビスフェノールA、ビスフェノールF、

テトラクロールビスフェノールなどのビスフェノール、ジフェノール酸、ビスフェノールとD-キシレンジクロリド縮合物などのジオール化合物とエピクロロヒドリンやブタジエンオキシド、グリシジル化合物などのエポキシ化合物との反応で合成される両末端にエポキシ基を持たない熱可塑性ポリエーテルである。中でもビスフェノールAとエピクロロヒドリンとを主たる原料として合成されるものが好ましい。

本発明で使用するに好ましいフェノキシ樹脂は、メチルエチルケトン(MEK)溶液に対する、40%の不揮発分の溶液粘度が $5 \times 10^2 \sim 10^4$  cps、好ましくは $10^3 \sim 5 \times 10^4$  cpsの範囲のものである。

市販品としてはユニオン・カーバイト社製のUCARフェノキシ(グレードPKHH、PKHJ、PKHCなど)などがある。

表面処理に使用されるフェノキシ樹脂の量については、用いる繊維の種類や繊維径などによって異なるため、一概に規定できないが、繊維材の重

量比に対して、0.1~5重量%、好ましくは0.3~3重量%が用いられる。0.1重量%未満では、表面処理の効果がほとんど認められず、5重量%を越えると組成物の強度等が低下し好ましくない。

繊維材を表面処理する方法については、例えば、フェノキシ樹脂を溶剤に溶かし含浸、コーティングあるいはスプレーする方法、熔融させ含浸する方法など通常の方法が用いられる。

本発明に使用される繊維材は炭素繊維、ガラス繊維、シランガラス繊維、シリカ繊維、アルミナ繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、ウイスキー、セラミック繊維、アスベスト繊維、金属繊維などの一般的に熱可塑性樹脂の繊維強化用として用いられる短繊維状、長繊維状あるいは織物状の繊維が用いられる。

繊維材の配合量は、使用する熱可塑性樹脂の種類、使用する繊維の種類や繊維長、繊維径、そして、織物などの種類、あるいは使用する目的等によって異なるため一概には規定できないが、熱可

塑性樹脂100重量部に対して、通常、20~300重量部が用いられる。

本発明において粒状の強化剤は必須成分ではないが、必要に応じて配合することが可能であり、熱可塑性樹脂100重量部にたいして通常10重量部以下が用いられる。粒状の強化剤としては、マイカ、タルクなどの珪酸塩や炭酸塩、硫酸塩、金属酸化物、ガラス・ビーズ、シリカなどが挙げられる。これらは2種類以上併用してもよい。

また、添加剤として本発明の目的を逸脱しない範囲で少量の離型剤、着色剤、耐熱安定剤、紫外線安定剤、発泡剤、防錆剤や、更に、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミドなどの如き熱硬化性樹脂を混合して使用できる。

表面処理された強化用の繊維材を熱可塑性樹脂に含浸させる方法は、特に規定されないが、用いる繊維の形状などによって方法は異なる。例えばミルド、チョップなどの短繊維の場合、通常の押出機によって熱可塑性樹脂とともに熔融混練し、ペレタイズする方法が、長繊維を用いてUDマッ

トを作成する場合は熱可塑性樹脂を溶融合浸させる方法が、スワールマットやクロスマットなどの繊維織物を用いる場合はフィルム状にした熱可塑性樹脂を溶融合浸させる方法がそれぞれ一般的である。なお、熱可塑性樹脂を溶融合浸させる溶融温度は使用する樹脂によって勿論異なる。

#### <実施例>

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

#### 実施例1

繊維径約12 $\mu$ m、繊維長約3mmのガラス繊維をメチルエチルケトン(MEK)のフェノキシ樹脂1%溶液に含浸させ、表面処理を行った。表面処理を行ったガラス繊維は、室温で24時間放置後、100℃で約2時間真空乾燥させた。ガラス繊維へのフェノキシ樹脂の吸着量は約1重量%であった。

ポリブチレンテレフタレート(PBT)100重量部に対して、上記処理済みのガラス繊維を

40重量部添加し、押出機を用いて250℃で溶融混練し、ペレット状にした後、射出成形機でサンプル片を作成した。それを用いてアイゾット衝撃試験(ノッチ無し)と曲げ試験を行なった。結果は表-1に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプル片の破断面を電子顕微鏡(SEM)で観測したところ、樹脂と繊維の密着性は良好であった。

なお、PBTは、大日本インキ化学社製のブラナック BT-120を、フェノキシ樹脂は、ユニオン・カーバイド社製のUCARフェノキシグレードPKHH(MEK中での40%固形分の溶液粘度は4500~7000cps)を使用した。アイゾット試験はJIS(K7110)、曲げ試験はJIS(K7055)に従った。

#### 比較例1

PBT用ガラス繊維として市販されている、旭ファイバーグラス社製のチョップドストランドCS03MA419を用いて、実施例1と同様な検討を行なった。結果は表-1に示す。また、アイ

ゾット衝撃試験を行なったサンプルの破断面をSEMで観測したところ、ガラス繊維が樹脂からすっぽぬけたような状態であった。

#### 実施例2

PBTの代わりにポリエチレンテレフタレート(PET)を用いて、実施例1と同様な検討を行なった。結果は表-1に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプル片の破断面をSEMで観測したところ、樹脂と繊維の密着性は良好であった。

なお、PETは、三井ベツト樹脂社製の三井PET J125を用いた。

#### 比較例2

ガラス繊維として、旭ファイバーグラス社製のチョップドストランドCS03MA419を用いて、実施例2と同様な検討を行なった。結果は表-1に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプルの破断面をSEMで観測したところ、ガラス繊維が樹脂からすっぽぬけたような状態であった。

#### 実施例3

ポリフェニレンサルファイド(PPS)100重量部に対して、実施例1で使用したガラス繊維80重量部を、押出機を用いて320℃で溶融混練し、ペレット状にした後、射出成形機を用いてサンプル片を作成し、実施例1と同様にアイゾット衝撃試験(ノッチ無し)と曲げ試験を行なった。結果は表-1に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプル片の破断面をSEMで観測したところ、樹脂と繊維の密着性が良好であった。

なお、PPSは、300℃、10 rad/secでの動的粘性率[ $\eta'$ ]が約1000ボイズのものを用了。

#### 比較例3

PPS用ガラス繊維として市販されている、旭ファイバーグラス社製のチョップドストランドCS03MA404を用いて、実施例3と同様な検討を行なった。結果は表-1に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプルの破断面をSEMを用いて観測したところ、ガラス繊維が樹脂

からすっぽぬけたような状態であった。

#### 実施例 4

ナイロン-66 100重量部に対して、実施例1で用いたガラス繊維 80重量部を、押出機を用いて280℃で熔融混練し、ペレット状にした後、射出成形機を用いてサンプル片を作成し、実施例1と同様な検討を行なった。結果は表-1に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプル片の破断面をSEMで観測したところ、樹脂と繊維の密着性は良好であった。

なお、ナイロン-66は、モンサント社製のVYDYNE 22Hを用いた。

#### 比較例 4

ナイロン-66用のガラス繊維として市販されている、旭ファイバーグラス社製のチョップドストランドCS03MA416を用いて、実施例4と同様な検討を行なった。結果は表-1に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプルの破断面をSEMを用いて観測したところ、ガラス繊維と樹脂との密着性は不良であった。

着性は不良であった。

#### 実施例 5

変性ポリフェニレンオキサイド(変性PPO) 100重量部に対して、実施例1で用いたガラス繊維 60重量部を、押出機を用いて350℃で熔融混練し、ペレット状にした後、射出成形機を用いてサンプル片を作成し、実施例1と同様な検討を行なった。結果は表-1に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプル片の破断面をSEMで観測したところ、樹脂と繊維の密着性は良好であった。

なお、変性PPOは、三菱瓦斯化学社製のユビエース AV30を用いた。

#### 比較例 5

PPO用のガラス繊維として市販されている、旭ファイバーグラス社製のチョップドストランドCS03MA497を用いて、実施例5と同様な検討を行なった。結果は表-1に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプルの破断面をSEMを用いて観測したところ、ガラス繊維がすっぽぬける状態となっており、繊維と樹脂との密

表 - 1

		実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3	実施例 4	比較例 4	実施例 5	比較例 5
樹脂	種類	PBT	PBT	PET	PET	PPS	PPS	407-66	407-66	変性PP0	変性PP0
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
GF	重量部	40	40	40	40	80	80	80	80	60	60
120D衝撃値 <sup>1)</sup>		60	40	65	50	38	28	86	55	52	35
曲げたわみ <sup>2)</sup>		4.0	3.0	3.8	3.2	2.2	1.6	6.0	4.6	3.8	3.0
曲げ強度 <sup>3)</sup>		18	13	18	15	28	22	16	12	18	12
曲げ弾性率 <sup>4)</sup>		1200	1000	1300	1200	1400	1000	440	360	800	520

(註) 1)  $\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$  2) % 3)  $\text{kg}/\text{mm}^2$  4)  $\text{kg}/\text{mm}^2$

#### 実施例 6、7 / 比較例 6、7

MEK にフェノキシ樹脂を 2 重量% 溶解させ、刷毛を用いてガラス繊維（スワールマット）表面にコーティングし、室温で 24 時間放置した後、100℃で約 2 時間真空乾燥させた。ガラス繊維へのフェノキシ樹脂の吸着量は約 2 重量%であった。320℃で溶融プレスし、フィルム状にした PPS と表面処理を施したガラス繊維マットをサンドイッチ状に数枚重ね、300℃、約 5  $\text{kg}/\text{cm}^2$  の圧力でプレスし、2mm 厚の試験片を作成した。ガラス繊維の含有量は PPS 100 重量部に対して 80 重量部と 120 重量部である。

これらを用いてアイゾット衝撃試験（ノッチ無）、曲げ試験、層間剪断強度の測定を行った。表-2 に結果を示す。

なお、比較例として、フェノキシ樹脂をコーティングしていない場合について示している。

フェノキシ樹脂で表面処理した場合、アイゾット衝撃値、曲げ強度、層間剪断強度が向上しているのが判る。

なお、層間剪断強度は JIS (K7057) に従った。

また、PPS は 300℃、10 rad/sec での動的粘性率が約 2000 ポイズを、フェノキシ樹脂は、ユニオン・カーバイド社製の UCAR フェノキシ グレード PKHH を、ガラス繊維スワールマットは旭ファイバーグラス社製 (450  $\text{g}/\text{m}^2$ ) を用いた。

#### 実施例 8 / 比較例 8

繊維径 13  $\mu\text{m}$ 、繊維長 100  $\mu\text{m}$  の炭素繊維をメチルエチルケトン（以下、MEK と略す）のフェノキシ樹脂 1% 溶液に含浸させ、表面処理を行った。表面処理を行った炭素繊維は、室温で 24 時間放置後、100℃で約 2 時間真空乾燥させた。炭素繊維へのフェノキシ樹脂の吸着量は約 2 重量%であった。

PPS 100 重量部に対して、80 重量部の炭素繊維を実施例 1 と同様な手法でサンプルを作成し、実施例 1 と同様な測定を行った。結果は表-2 に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なった

サンプル片の破断面をSEMで観測したところ、樹脂と繊維の密着性は良好であった。

比較のため、フェノキシ樹脂で表面処理を行っていないものについて同様な検討を行った。表-2に結果を示す。また、アイゾット衝撃試験を行ったサンプルの破断面をSEMを用いて観測したところ、繊維と樹脂との密着性は不良であった。

なお、樹脂は実施例3と同じものを、炭素繊維はドナック社製のビッチ系炭素繊維(DONAC ARBO S-241)を使用した。

表 - 2

		実施例 6	比較例 6	実施例 7	比較例 7	実施例 8	実施例 8
PPS	重量部	100	100	100	100	100	100
ガラス繊維	重量部	80	80	120	120	—	—
炭素繊維	重量部	—	—	—	—	80	80
フェノキシ樹脂 <sup>1)</sup>	重量%	2	—	2	—	2	—
層間剪断強度	kg/mm <sup>2</sup>	3.1	1.8	4.5	2.7	—	—
曲げ強度	kg/mm <sup>2</sup>	35	22	55	33	16.6	12.5
アイゾット衝撃強度	kg·cm/cm <sup>2</sup>	105	72	160	109	6.3	4.5

1) 繊維へのフェノキシ樹脂の吸着量

実施例9／比較例9

実施例3で用いたPPS 60重量部、実施例1で用いたPBT 40重量部に対して、実施例1で用いたガラス繊維を80重量部添加し、押出機を用いて300℃で熔融混練し、ペレット状にした後、射出成形機を用いてサンプル片を作成し、実施例1と同様な検討を行なった。結果は表-3に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプル片の破断面をSEMで観測したところ、樹脂と繊維の密着性は良好であった。

なお、比較例として、比較例3で用いたガラス繊維を使用した場合について、検討を行なった。結果は表-3に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプルの破断面をSEMを用いて観測したところ、繊維と樹脂との密着性は不良であった。

実施例10／比較例10

実施例3で用いたPPSを60重量部、実施例4で用いたナイロン-66を40重量部に対して、実施例1で用いたガラス繊維を80重量部添加し、

示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプル片の破断面をSEMで観測したところ、樹脂と繊維の密着性は良好であった。

なお、比較例として、比較例3で用いたガラス繊維を使用した場合について、検討を行なった。結果は表-3に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプルの破断面をSEMを用いて観測したところ、ガラス繊維がすっぽめけた状態となっており、繊維と樹脂との密着性は不良であった。

実施例12／比較例12

実施例3で用いたPPS 60重量部、ポリアリーレート 40重量部に対して、実施例1で用いたガラス繊維を80重量部添加し、押出機を用いて330℃で熔融混練し、ペレット状にした後、射出成形機を用いてサンプル片を作成し、実施例1と同様な検討を行なった。結果は表-3に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプル片の破断面をSEMで観測したところ、樹脂と繊維の密着性は良好であった。

押出機を用いて300℃で熔融混練し、ペレット状にした後、射出成形機を用いてサンプル片を作成し、実施例1と同様な検討を行なった。結果は表-3に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプル片の破断面をSEMで観測したところ、樹脂と繊維の密着性は良好であった。

なお、比較例として、比較例3で用いたガラス繊維を使用した場合について、検討を行なった。結果は表-3に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプルの破断面をSEMを用いて観測したところ、ガラス繊維がすっぽめけた状態となっており、繊維と樹脂との密着性は不良であった。

実施例11／比較例11

実施例3で用いたPPS 60重量部、実施例5で用いたPPO 40重量部に対して、実施例1で用いたガラス繊維を80重量部添加し、押出機を用いて330℃で熔融混練し、ペレット状にした後、射出成形機を用いてサンプル片を作成し、実施例1と同様な検討を行なった。結果は表-3に

なお、比較例として、比較例3で用いたガラス繊維を使用した場合について、検討を行なった。結果は表-3に示す。また、アイゾット衝撃試験を行なったサンプルの破断面をSEMを用いて観測したところ、繊維と樹脂との密着性は不良であった。なお、ポリアリーレートは、ユニチカ社製のUポリマー U-100を用いた。

実施例13／比較例13

実施例3で用いたPPS 60重量部、ポリサルホン 40重量部に対して、実施例1で用いたガラス繊維を80重量部添加、押出機を用いて330℃で熔融混練し、ペレット状にした後、射出成形機を用いてサンプル片を作成し、実施例1と同様な検討を行なった。結果は表-3に示す。

なお、比較例として、比較例3で用いたガラス繊維を使用した場合について、検討を行なった。なお、ポリサルホンは、アモコ社製のUDELP-1050を用いた。

実施例14／比較例14

実施例3で用いたPPS 60重量部、ABS樹

図4の重量部に対して、実施例1で用いたガラス繊維を80重量部添加し、押出機を用いて330℃で熔融混練し、ペレット状にした後、射出成形機を用いてサンプル片を作成し、実施例1と同様な検討を行なった。結果は表-3に示す。

なお、比較例として、比較例3で用いたガラス繊維を使用した場合について、検討を行なった。なお、ABS樹脂は、鐘淵化学工業社製のMUS M-3000を用いた。

表 - 3

		実施例9	比較例9	実施例10	比較例10	実施例11	比較例11	実施例12	比較例12	実施例13	比較例13	実施例14	比較例14
樹脂	種類	PPS/PBT	PPS/PBT	PPS/ J10765	PPS/ J10765	PPS/ 炭性PPO	PPS/ 炭性PPO	PPS/ 炭性PPO	PPS/ 炭性PPO	PPS/ 炭性PPO	PPS/ 炭性PPO	PPS/ 炭性PPO	PPS/ 炭性PPO
	重量部	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40
GF	重量部	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
1200衝撃値 <sup>1)</sup>		35	20	45	23	28	23	44	29	45	34	42	25
曲げたわみ <sup>2)</sup>		2.3	1.8	2.8	1.7	2.8	2.0	3.2	1.8	3.5	2.5	3.3	2.2
曲げ強度 <sup>3)</sup>		24	16	22	14	26	18	26	17	35	28	25	18
曲げ弾性率 <sup>4)</sup>		1000	800	1200	800	800	660	800	700	1000	1000	1000	900

(注) 1) kg・cm/cm<sup>2</sup> 2) % 3) kg/cm<sup>2</sup> 4) kg/cm<sup>2</sup>

<発明の効果>

本発明により得られる繊維強化熱可塑性樹脂組成物は、樹脂と繊維との界面の密着性が著しく改善されており、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性などに優れ、耐衝撃性、層間剪断強度や曲げ強度などの力学的特性は従来に比べ著しく向上する。そのため、本発明の組成物は、例えば、コネクタ・プリント基板などの電気・電子部品、ランプリフレクター・各種電装品などの自動車用部品、各種建築物・自動車・航空機などの材料、テニスラケット・スキー・ゴルフクラブ・釣竿などのレジャー・スポーツ用用具、あるいはOA機器部品・カメラ部品・時計部品などの精密部品、あるいはコンポジットシート、スタンパブルシート、パイプ、シートなどの射出成形、押出成形、圧縮成形、引抜成形などの各種成形加工分野において好適な成形材料として用いることができる。

代 理 人    弁 理 士    高   橋   勝   利



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**